相变蓄冷材料的研究进展

杨天润　孙锲　WENNERSTEN Ronald　程林

（山东大学热科学与工程研究中心，　济南　250061）

摘　要：相变蓄冷材料具有较高的储能密度，在能源高效利用和节能等方面有着广阔的应用前景。本文对固液相变点在 20 ℃以下的相变蓄冷材料进行了分类，并详细地总结了目前研究较多的和已经商用的各类相变材料及其热物性参数，比较了不同种类相变材料的热物性和化学性质。最后，本文对相变蓄冷材料的研究和应用前景进行了展望。

关键词：蓄冷；相变材料；热物性；潜热

中图分类号：TB34　　　　　　　　　　　**文献标识码：**A

Review of Phase Change Materials for Cold Thermal Energy Storage

YANG Tian-Run　SUN Qie　WENNERSTEN Ronald　CHENG Lin

(Institute of Thermal Science and Technology，Shandong University,　Jinan　250061,　China)

Abstract: Due to high energy density, phase change materials for cold storage have a great potential for improving the efficiency of energy utilization and saving energy. This paper defined the categories of the phase change materials with the solid-liquid phase change points below 20 ℃, which are widely used for cold storage, and reviewed their thermophysical properties. In addition, the paper further compared different categories of phase change materials regarding their thermophysical and chemical properties. Finally, the paper discussed about the research and application of phase change materials for cold storage in the future.

Key words: cold thermal energy storage；phase change materials；thermophysical properties；latent heat

基金项目：国家重点基础研究发展计划（973 计划）（No.2013CB228305）；山东省自然科学基金资助项目（No.ZR2014EEM025）

作者简介：杨天润(1992--)，男，硕士研究生，主要从事蓄冷技术研究。**通信作者：**孙锲，副教授，qie@sdu.edu.cn

0 引言

蓄冷（Cold thermal energy storage, CTES）是一项将低于环境温度的冷量储存起来以留后应用的技术。它是制冷技术的补充和调整，是协调冷能在时间和强度上供需不匹配的一种经济可行的方法。到目前为止，蓄冷技术被广泛应用于民用和工业空调系统 [1]、冰箱冷库 [2, 3]、冷藏车 [4]、建筑节能 [5]，实现了电力系统和用户的双赢局面。蓄冷技术主要分为显热蓄冷、潜热蓄冷和热化学蓄冷三种方式。其中，潜热蓄冷，即应用相变材料（Phase change materials, PCMs）蓄冷的技术，以其高于其他两种方式 5~14 倍的储能密度得到了广泛的关注和研究 [6]。

相变材料可以在等温或近似等温的情况下发生相变，同时吸收或释放大量的热能，即其相变温度段的等效比热很大 [7]。潜热蓄冷存储的热量可表示为

$$\int_{T_1}^{T_{pc}} mc_s \mathrm{d}T + m\Delta H_{ls} + \int_{T_{pc}}^{T_2} mc_l \mathrm{d}T \qquad (1)$$

式中：T_1、T_{pc} 和 T_2 分别为初始温度、相变温度和终止温度，单位为 K；m 为质量，单位为 kg；c_s 和 c_l 分别为固体和液体形态比热，单位为 J g^{-1} K^{-1}；ΔH_{ls} 为相变潜热，单位为 J·g^{-1}。

基于相变材料稳定的相变温度和较高的储能密度等优势，很多学者致力于开发新的相变材料，并测定其相变温度和潜热等热物理属性。徐阳等 [8] 以二元共晶碳酸盐（Li_2CO_3-K_2CO_3）为高温相变储热材料，泡沫金属铜为骨架基体，制备了具有高导热性能、高储热密度的金属基复合高温相变储热材料，经差示扫描量热法测定，相变温度为 486.7 ℃，相变潜热为 326.8 J·g^{-1}。左建国等 [9]利用差示扫描量热法和低温显微技术研究辛酸、月桂酸及其二元系统的热性能，实验表明辛酸质量分数较高时发生共晶，共晶熔融温度为 7.44 ℃，相变潜热为 136.43 J·g^{-1}。陈嘉杰等 [10]制备并测定了十二烷/膨胀石墨复合相变蓄冷材料，结果显示：相变温度为 -10.62~-9.82 ℃，相变潜热为 124.8~125.1 J·g^{-1}。肖鑫等 [11]采用真空注入法制备了泡沫石墨/石蜡复合相变材料，经激光热导热仪和差示扫描量热仪测定，复合相变材料与纯石蜡相比，相变温度无显著变化，相变潜热降低 4%，热导率提高了 311 倍。

然而，由于缺少准确的分类及系统的挑选准则，在实际选取相变材料应用的过程中仍存在很大问题。有的学者注意到了这一现象，并对一部分相变材料进行了总结。Li 等 [12]对相变温度 0 ℃以下的相变材料，特别是水合盐和共晶盐溶液的应用进行了较为详细的总结和分析。Pereira da Cunha 等 [13]综述了相变温度在 0~250 ℃之间的相变材料，发现在 0~100 ℃之间，目前主要使用的是水合盐以及有机相变材料，而在 100~250 ℃的相变温度区间主要采用共晶相变材料。Zhai 等 [1]对空调系统和高温蓄冷系统中，特别是相变温度为 6~15 ℃之间，所使用的相变材料进行了综述。Kamali [14]对建筑节能使用的相变材料进行了分析，该领域相变材料主要的应用温度区间为 20~27 ℃。Cabeza 等 [15]对生活热水供应（相变温度 29~60 ℃）和余热回收（相变温度 120 ℃以上）采用的相变材料进行了总结。总体上看，目前多数研究对相变温度在 20 ℃以上的相变材料进行了较为详细的研究。相比之下，20 ℃以下的相变材料仍然有着广阔的应用潜力，但现有研究并未对相变点低于 20 ℃的相变材料进行详细的整理和分析。因此，本文将首先对相变蓄冷材料进行系统的分类，并对每类材料的优缺点进行详细的阐述。其次，本文将按照分类对现有研究中和商用的相变温度为 20 ℃以下的相变蓄冷材料进行归纳总结。最后，本文将对不同种类相变蓄冷材料的主要热物性和化学性质进行比较分析，为后来的研究及工程实际中相变蓄冷材料的选取提供参考，促进相变蓄冷材料在多领域中更好地应用。

1 相变蓄冷材料分类

如图 1 所示，相变材料可以分为固体-固体、固体-气体、液体-气体和固体-液体四种类型。然而，前三种相变材料由于压力变化显著、相变焓值小等缺点难以实现大规模应用。相比之下，固体-液体相变材料通常具有更好的实用性。固体-液体相变材料大致可以分为有机材料、无机材料和共晶材料三大类。

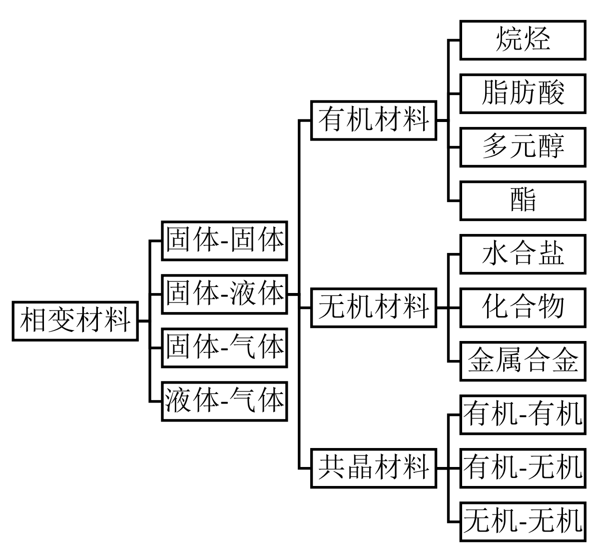


图 1　相变蓄冷材料的分类

Fig. 1　Classification of phase change materials for cold storage

1.1 有机相变材料

有机相变材料是碳基化合物，通常被归类为烷烃和非烷烃。随着分子量和碳原子数的增加，相变潜热逐渐升高。有机相变材料的优点是化学性质稳定、高相变潜热、相变温度稳定（无相分离）及自成核特性（无过冷）[16]，但主要缺点是相变潜热会逐渐退化，以及导热系数较低（0.1~0.7 W m^{-1} K^{-1}）[13]。表 1 列举了目前得到广泛研究的有机相变材料及其热物性参数。

表 1　有机相变蓄冷材料的热物性参数

Table 1　Thermophysical parameters of organic phase change materials for cold storage

成分	相变温度/℃	相变潜热/(J·g^{-1})	参考文献
十二烷	-12	216	[15, 16]
二甘醇	-10~-7	247	[15, 16]
十三烷	-6	-	[16]
四氢呋喃	5	280	[15, 16]
十四烷	4.5~5.6	215	[6, 15-19]
甲酸	7.8	247	[6, 13, 15, 16, 19]
聚乙二醇 400	8	99.6	[6, 15, 18]
己二酸二甲酯	9.7	164.6	[16]
十五烷	10	205	[6, 15, 16, 19]
四丁基溴化铵	10~12	193~199	[6, 15, 16]
棕榈酸异丙酯	11	95~100	[6, 15, 16, 18]
油酸	13.5~16.3	-	[16]
硬脂酸异丙酯	14~18	140~142	[6, 15, 16, 18]
丙基棕榈酸酯	16~19	186	[6, 15, 16, 18, 20]
辛酸	16.3	149	[15, 16, 18, 19]
二甲基亚砜	16.5	85.7	[15, 16, 18, 21]
乙酸	16.7	184	[6, 13, 15, 16, 19]
聚乙二醇 600	17~22	146	[6, 16, 18, 21, 22]
甘油	17.9	198.7	[6, 15, 16, 19]
十六烷	18.1	236	[15, 16, 19, 21, 22]
硬脂酸丁酯	19	140~200	[6, 15, 16, 18, 20]

1.1.1 烷烃

烷烃（CH_3-$(CH_2)_n$-CH_3）是碳氢化合物下的一种饱和链烃，其整体构造大多仅由碳、氢、碳碳单键与碳氢单键所构成。通常随着碳原子数的增加，相变温度和相变潜热逐渐升高，如表 1 所示，十二烷、十四烷和十六烷的相变温度分别为-12 ℃、4.5~5.6 ℃和 18.1 ℃。烷烃材料具有安全可靠，价格低廉和无腐蚀性的优点。在 500 ℃以下具有化学惰性和稳定性，在相变过程中体积变化和蒸气压都比较小，使用寿命长。但其主要缺点是热导率较低，无法使用塑料封装，且具有易燃性。

1.1.2 非烷烃

非烷烃相变材料主要包括脂肪酸、多元醇和酯。这部分有机相变材料数量十分巨大，属性各异。这类相变材料都具有易燃性，无法在高温、火焰、氧化剂的场合使用。其中脂肪酸（$CH_3(CH_2)_{2n}$ COOH）普遍具有高相变潜热、使用寿命长、无过冷等优点，然而其价格高于烷烃类 2~2.5 倍，而且具有腐蚀性。其他的非烷烃相变材料普遍具有低热导率、低闪点、有毒性等特点。

为了改善有机相变材料低热导率的问题，目前普遍采用向有机相变材料中添加纳米级金属、金属基、石墨粉以及碳纤维等方式来强化换热[23]。这些添加剂可以改变材料基液的结构并与液体间产生微对流现象，从而加强能量传递，增大相变材料的导热能力[24]。

1.2 无机相变材料

无机相变材料主要包含水合盐、化合物和金属合金。其优点为成本低廉、导热性好、相变潜热不会退化，缺点是存在过冷、相分离现象并且腐蚀封装材料。表 2 列举了目前得到广泛研究的无机相变材料及其热物性参数。

表 2　无机相变蓄冷材料的热物性参数

Table 2　Thermophysical parameters of inorganic phase change materials for cold storage

成分	相变温度/℃	相变潜热/($J \cdot g^{-1}$)	参考文献
汞	-38.87	11.4	[16]
水	0	333	[6, 13, 15-17]
$POCl_3$	1	85	[16]
D_2O	3.7	318	[25]
$SbCl_5$	4	33	[16]
$LiClO_3 \cdot 3H_2O$	8	155~253	[6, 15, 16, 18]
$ZnCl_2 \cdot 3H_2O$	10	-	[6, 15, 16, 18]
H_2SO_4	10.4	100	[16]
$NH_4Cl \cdot Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	11	163	[25]
ICl (β)	13.9	56	[16]
$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$	14	109	[6, 15, 18, 19]
$NaOH \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$	15.4	-	[6, 15, 18]
NaOH	16	200	[6]
MoF_6	17	50	[16]
SO_3 (α)	17	108	[25]
ICl (α)	17.2	69	[16]
$NaCl \cdot Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	18	286	[25]
$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$	18	-	[6, 18]
$KF \cdot 4H_2O$	18	330	[16, 18, 20-22]
$K_2HPO_4 \cdot 4H_2O$	18.5	231	[16]

1.2.1 水合盐

水合盐（$AB \cdot nH_2O$）是指无机盐和水结合形成的结晶体。水合盐的固液转变实际上是吸水和脱水过程，类似于热力学中的凝固和融化过程，其相变焓取决于水分子和盐分子之间的键强度。水合盐的脱水过程存在不一致熔融现象，有时失去一部分结晶水

$$AB \cdot nH_2O \rightarrow AB \cdot mH_2O + (n-m)H_2O \quad (2)$$

有时失去全部的结晶水

$$AB \cdot nH_2O \rightarrow AB + nH_2O \quad (3)$$

水合盐具有高相变潜热、高热导率、相变体积变化小、热应力效应小、低毒性、价格低廉等优点。然而，过冷现象、相分离、与常用金属（铜、铝、不锈钢）发生腐蚀等问题制约着水合盐在蓄冷系统中的应用。

为了改善水合盐较差的成核性能，目前通常采用的解决办法是加入成核剂以提供晶核。徐云龙等[26]以 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 为母体，在开放体系和室温冷却环境下，测定了添加硼砂可以将其过冷度减小至 2 ℃，很好地解决了过冷问题。

1.2.2 无机化合物

无机化合物通常指不含碳元素，但包括碳的氧化物、碳酸氢盐、碳酸盐、氰化物等的化合物。由于其相变潜热普遍较小，以及大部分无机化合物对环境和人体健康有害，如表 2 中的 NaOH 具有强腐蚀性，难以在蓄冷系统中得到广泛应用。

1.2.3 金属合金

一些低熔点的金属及其合金由于其较高的密度并没有被广泛应用在蓄冷系统中。然而，金属及其合金具有高相变潜热、高热导率、高导电性、低蒸气压、低相变体积变化等优点。因此，低熔点液态金属已经在激光系统 [27]、USB 闪存 [28]和手机 [29]冷却中发挥着不可替代的作用。

1.3 共晶相变材料

共晶相变材料通常是由两种或两种以上的低熔点成分在结晶过程中形成的晶体混合物，可细分为有机共晶材料和无机共晶材料，其中无机共晶材料主要指共晶盐溶液。共晶相变材料最大的优势在于可以通过调节各组分材料的比例来实现对相变温度的控制。例如十四烷分别与十八烷、二十二烷和二十一烷结晶可实现-4~5.56 ℃的相变温度区间。此外，共晶相变材料还具有高热导率、高密度、无相分离、无过冷等优势。但相变潜热和比热相较于烷烃和水合盐偏低。表 3 和表 4 分别列举了目前得到广泛研究的有机共晶相变材料和无机共晶相变材料及其热物性参数。

为了得到相变温度适合、相变潜热较高的共晶相变材料，很多学者通过实验测定共晶材料不同组分配比时的热物性参数，从而获得最优属性。李夔宁等 [30]以丙三醇、乙酸钠和水三元共晶相变材料为研究对象，对组分质量比例分别为 2:2:6、1:2:7、1:1:8 和 2:1:7 的四种样品进行测定，结果显示乙酸钠、丙三醇和水混合比例为 1:1:8 时得到最佳热物性，共晶材料的相变温度为-14 ℃，相变潜热为 172 $J \cdot g^{-1}$。杨颖等 [4]采用实验的方法制备了辛酸与十四醇的二元共晶相变材料，改变辛酸的质量分数从 0%至 75%，结果发现当辛酸质量分数为 74%时稳定性最好，共晶材料的相变温度为 6.9 ℃，相变潜热为 151 $J \cdot g^{-1}$。

表 3　有机共晶相变蓄冷材料的热物性参数

Table 3　Thermophysical parameters of organic eutectic phase change materials for cold storage

成分（体积比）	相变温度/℃	相变潜热/(J·g^{-1})	参考文献
十二烷和十三烷（60:40）	-9.7	159	[31]
十二烷和十三烷（50:50）	-9.1	145	[31]
十二烷和十三烷（40:60）	-8	147	[31]
十二烷和十三烷（20:80）	-5.4	126	[31]
十四烷和十八烷	-4.02	227.52	[15, 16]
十三烷和十四烷（80:20）	-1.5	110	[31]
十三烷和十四烷（60:40）	-0.5	138	[31]
十三烷和十四烷（40:60）	0.7	148	[31]
十四烷和二十二烷	1.5~5.6	234.33	[15, 16]
十四烷和十六烷（91.67:8.33）	1.7	156.2	[15, 16]
十四烷和十六烷（60:40）	1.7~5.3	148.1~211.5	[6]
十三烷和十四烷（20:80）	2.6	212	[31]
十四烷和二十一烷	3.54~5.56	200.28	[15, 16]
辛酸和月桂酸（90:10）	3.77	151.5	[6]
十四烷和十四醇（94:6）	5.1	202.1	[32]
十四烷和十四醇（96:4）	5.2	206.4	[32]
月桂醇和辛酸（40:60）	6.2	173.2	[1]
十五烷和二十一烷	6.23~7.21	128.25	[15, 16]
辛酸和棕榈酸（40:60）	6.54	116.5	[1]
月桂醇和辛酸（40.6:59.4）	7	178.6	[1]
十五烷和二十二烷	7.6~8.99	214.83	[15, 16]
十五烷和十六烷	8	153	[15, 18]
十五烷和十八烷	8.5~9	271.93	[15, 16]
癸酸和月桂酸（90:10）	13.3	142.2	[15, 18, 33]
三甲基油酸酯和尿素水溶液（38.5:30:31.5）	13.4	160	[15, 16, 19]
癸酸和月桂酸（45:55）	17~21	143	[15, 33]
棕榈酸丁酯和硬脂酸丁酯	17	140	[15]
癸酸和月桂酸（65:35）	18~19.5	140.8	[18, 33]
癸酸和月桂酸（61.5:38.5）	19.1	132	[15, 16]
癸酸和月桂酸（82:18）	19.1~20.4	147	[16, 20]
十六烷、十七烷和十八烷	20~22	152	[6, 18, 22]

表 4　无机共晶相变蓄冷材料的热物性参数

Table 4　Thermophysical parameters of inorganic eutectic phase change materials for cold storage

成分（质量分数）	相变温度/℃	相变潜热/(J·g^{-1})	参考文献
$ZnCl_2$ 水溶液（51%）	-62	116.84	[34]
$FeCl_3$ 水溶液（33.1%）	-55	155.52	[34]
$CaCl_2$ 水溶液（29.8%）	-55	164.93	[34]
$CuCl_2$ 水溶液（29.8%）	-40	166.17	[34]
K_2CO_3 水溶液（39.6%）	-36.5	165.36	[34]
$MgCl_2$ 水溶液（17.1%）	-33.6	221.88	[34]
$Al(NO_3)_3$ 水溶液（30.5%）	-30.6	207.63	[15, 34]
$Mg(NO_3)_2$ 水溶液（34.6%）	-29	186.93	[34]
$Zn(NO_3)_2$ 水溶液（39.4%）	-29	169.88	[34]
NH_4F 水溶液（32.3%）	-28.1	187.83	[34]
NaBr 水溶液（40.3%）	-28	175.69	[34]
KF 水溶液（21.5%）	-21.6	227.13	[34]
NaCl 水溶液（22.4%）	-21.2	228.14	[15, 34, 35]
$MgCl_2$ 水溶液（25%）	-19.4	223.10	[34]
$(NH_4)_2SO_4$ 水溶液（39.7%）	-18.5	187.75	[34]
$NaNO_3$ 水溶液（36.9%）	-17.7	187.79	[34]
NH_4NO_3 水溶液（41.2%）	-17.35	186.29	[34]
$Ca(NO_3)_2$ 水溶液（35%）	-16	199.35	[34]
NaH_4Cl 水溶液（19.5%）	-16	248.44	[34]
K_2HPO_4 水溶液（36.8%）	-13.5	197.79	[34]
$Na_2S_2O_3$ 水溶液（30%）	-11	219.86	[34]
KCl 水溶液（19.5%）	-10.7	253.18	[15, 34, 35]
$MnSO_2$ 水溶液（32.2%）	-10.5	213.07	[34]
NaH_2PO_4 水溶液（23.4%）	-9.9	214.25	[34]
$BaCl_2$ 水溶液（22.5%）	-7.8	246.44	[34]
$ZnSO_4$ 水溶液（27.2%）	-6.5	235.75	[34]
$Sr(NO_3)_2$ 水溶液（24.5%）	-5.75	243.15	[34]
$KHCO_3$ 水溶液（16.95%）	-5.4	268.54	[34]
$NiSO_4$ 水溶液（20.6%）	-4.15	258.61	[34]
$MgSO_4$ 水溶液（19%）	-3.9	264.42	[34]
Na_2SO_4 水溶液（12.7%）	-3.55	284.95	[34]
NaF 水溶液（3.9%）	-3.5	314.09	[34]
KNO_3 水溶液（9.7%）	-2.8	296.02	[34]
Na_2CO_3 水溶液（5.9%）	-2.1	310.23	[34]
$FeSO_4$ 水溶液（13%）	-1.8	286.81	[34]

$CuSO_4$水溶液（11.9%）	-1.6	290.91	[34]
聚丙烯酰胺水溶液	0	295	[6, 15, 16, 18]
Na_2SO_4、NaCl 和 KCl 水溶液（31%、13%和 16%）	4	234	[16, 17, 35]
四正丁基溴化铵和硼砂水溶液（40%和 2%）	9	187	[1]
Na_2SO_4 H_2O 水溶液（76%）	9.3	114.4	[1]
Na_2SO_4、NaCl 和 NH_4Cl 水溶液（32%、14%和 16%）	11	-	[16]
四正丁基溴化铵水溶液（45%）	12.5	195.5	[1]
$CaCl_2$ $6H_2O$ 和 $CaBr_2$ $6H_2O$（45%和 55%）	14.7	140	[16, 19]
$Mn(NO_3)$ $6H_2O$ 和 $MgCl_2$ $6H_2O$	15~25	125.9	[15]
$LiNO_3$ $3H_2O$ 和 $Zn(NO_3)_2$ $6H_2O$（45~52%和 48~55%）	17.2	220	[15]
Na_2SO_4 和 NaCl 水溶液（37%和 17%）	18	-	[16]

1.4 商用相变材料

除了以上在研究中得到广泛关注的相变蓄冷材料，很多相变材料已经发展成熟并开始商用。表 5 对 Cristopia、Rubitherm GmbH 等公司的相变材料产品进行了分类总结 [18, 21]。可以看出，目前商用相变蓄冷材料产品主要是共晶盐溶液和有机烷烃，分别占有 61%和 29%的比率，此外还有少量的脂肪酸和水合盐材料。其中，共晶盐溶液由于其具有相变温度可以通过增加或减少溶质进行控制的特点，已经成为工作温度 0 ℃以下的中低温蓄冷系统的不二选择。有机烷烃相较于水合盐和脂肪酸材料具有化学性质稳定，制造成本低的优点，在工作温度 0 ℃以上的高温蓄冷系统中得到了广泛应用。

表 5　商用相变蓄冷材料的热物性参数

Table 5　Thermophysical parameters of commercial phase change materials for cold storage

名称	相变温度/℃	相变潜热/($J·g^{-1}$)	种类
SN33	-33	245	共晶盐溶液
TH-31	-31	131	共晶盐溶液
MPCM(-30)	-30	140~150	烷烃
SN29	-29	233	共晶盐溶液
SN26	-26	168	共晶盐溶液
TH-21	-21	222	共晶盐溶液
SN21	-21	240	共晶盐溶液
STL-21	-21	240	共晶盐溶液
ClimSel C-18	-18	306	共晶盐溶液
SN18	-18	268	共晶盐溶液
TH-16	-16	289	共晶盐溶液
STL-16	-16	-	共晶盐溶液
SN15	-15	311	共晶盐溶液
SN12	-12	306	共晶盐溶液
STLN10	-11	271	共晶盐溶液
SN10	-11	310	共晶盐溶液
TH-10	-10	283	共晶盐溶液
MPCM(-10)	-9.5	150~160	烷烃
STL-6	-6	284	共晶盐溶液
SN06	-6	284	共晶盐溶液
TH-4	-4	386	共晶盐溶液
RT-4	-4	179	烷烃
SLT-3	-3	328	共晶盐溶液
SN03	-3	328	共晶盐溶液
RT3	3	198	烷烃
RT4	4	182	烷烃
RT5	5	198	烷烃
RT6	6	175	烷烃
MPCM(6)	6	157~167	烷烃
ClimSel C7	7	130	共晶盐溶液
RT 5	9	205	烷烃
ClimSel C15	15	130	共晶盐溶液
E17	17	143	水合盐
E19	19	146	水合盐
RT20	20	140	烷烃
Emerest 2325	20	134	脂肪酸
Emerest 2326	20	139	脂肪酸
FMC	20~23	130	烷烃

2 相变蓄冷材料分析

图 2 展示了不同种类相变蓄冷材料的相变潜热和相变温度之间关系。结果显示：有机材料的相变温度主要分布在-10~20 ℃之间，相变潜热分布于 80~280 $J·g^{-1}$之间，在-5~5 ℃相变温度范围的有机材料相变潜热相对较高。无机材料，除低熔点金属外，相变温度普遍高于 0 ℃，其相变潜热跨度相对最大，分布于 10~330 $J·g^{-1}$之间，其中水的相变潜热最高，

其次是水合盐，其他无机化合物和金属合金的相变潜热相对较低。有机共晶材料的相变温度主要分布于-10~20 ℃之间，且半数集中在 5 ℃附近，相变潜热也较为集中，分布于 110~270 J·g⁻¹之间，峰值也出现在 5 ℃附近。共晶盐溶液的相变温度跨度最大，最低可达-60 ℃以下，且普遍具有相对较低的相变温度，相变潜热分布于 110~320 J·g⁻¹之间，且相变温度越接近 0 ℃，相变潜热相对越高。商用材料相变温度分布于-35~20 ℃之间，0 ℃以下产品以共晶盐溶液为主，且普遍略高于同相变温度处于研究阶段的相变材料，相变潜热分布于 130~390 J·g⁻¹之间，其中 Teappcm 公司产品 TH-4 的相变潜热高达 286 J·g⁻¹，远远高于其他各种材料。

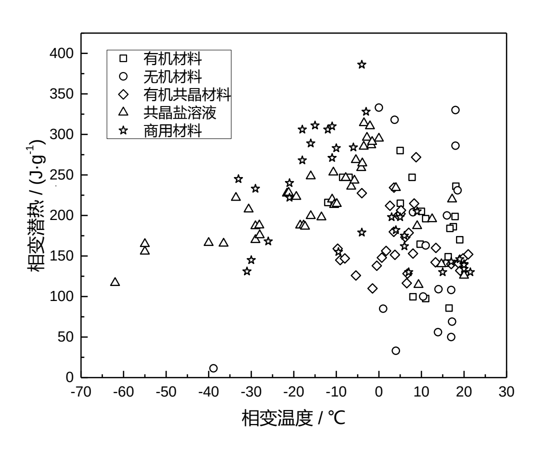


图 2 相变蓄冷材料的相变温度和相变潜热分布

Fig. 2 Phase change temperature and latent heat distribution for different types of phase change materials for cold storage

选择合适的相变材料对于一个蓄冷系统至关重要。相变温度是否符合系统工况需求是相变材料挑选的第一要素。此外，热物理性质、化学性质、动力学性质都会在不同程度制约着相变蓄冷材料的应用。

表 6 针对影响相变蓄冷材料应用的主要热物性和化学性质进行了比较，为实际应用过程中相变蓄冷材料的选取提供了参考。此外，生产成本、回收处理、环保性能等经济性及环境影响也是相变蓄冷材料在实际应用过程中不可忽视的因素。

表 6 相变蓄冷材料性质比较

Table 6 Comparison of different properties for phase change materials for cold storage

性质	相变温度范围	相变潜热	比热	热导率	密度	过冷现象	相分离现象	退化现象	腐蚀性	易燃性
有机蓄冷材料	较大	较高	较高	较低	较低	不存在	不存在	存在	较低	较高
无机蓄冷材料	较小	较高	较高	较高	较高	存在	存在	不存在	较高	较低
共晶蓄冷材料	可根据各组分含量控制	较低	较低	较高	较高	存在	存在	存在	较低	较低

3 结论

随着社会对空调、冷库等形式的冷能需求量不断增加，相变蓄冷系统凭借着高储能密度和稳定相变温度的优势，在节能和合理利用能源方面有着广阔的市场需求和应用前景。作为相变蓄冷系统核心的相变材料的相关研究就显得尤为重要。

本文对国内外广泛研究和已经商用的相变温度 20 ℃以下的固体-液体相变蓄冷材料及其热物性参数进行了系统地总结，对不同种类相变蓄冷材料的热物性和化学性质进行了分析比较。大体上看，共晶盐溶液和有机相变材料分别为 0 ℃以下和 0 ℃以上最受研究学者和商业公司关注的固体-液体相变蓄冷材料。从目前的研究状况来看，虽然有关相变蓄冷材料的研究已经取得了很大的发展，但是仍然可以从以下几个方面进一步深入

研究：

1)有机相变材料具有广泛的相变温度应用区间，无过冷及相分离现象，但热导率通常比较低，如何提高热导率有待进一步研究。

2)无机相变材料具有较强的导热和储热能力，且价低易得，但仍需寻找合适的成核剂及防过冷剂来优化其相变性能。

3)共晶相变材料的相变温度可以通过改变各组分的质量分数实现控制，但如何提高相变潜热和比热有待进一步研究。

4) 研究相变材料的复合机理，开发新型复合相变材料来克服单一相变材料的缺点，以得到更好的热物性及稳定性。

5)目前的研究往往只关注相变材料的相变温度和相变潜热，其他的热物性参数，比如：比热、密度、热导率等，研究较少。建立完整的相变材料热物性数据库要求学者们对其他热物性参数也进行精确的测定，以方便实际选取合适的相变材料。

参考文献

[1] Zhai X Q, Wang X L, Wang T, et al. A Review on Phase Change Cold Storage in Air-Conditioning System: Materials and Applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 22: 108-120

[2] 王会，刘忠宝，陈向峰. 相变蓄冷材料在冰箱上应用的研究 [J]. 制冷, 2014, 33(9): 26-29
WANG Hui, LIU Zhongbao, CHEN Xiangfeng. Application Research of Refrigerator With Cool Storage Materials [J]. Refrigeration, 2014, 33(9): 26-29

[3] Fioretti R, Principi P, Copertaro B. A Refrigerated Container Envelope With a PCM (Phase Change Material) Layer: Experimental and Theoretical Investigation in a Representative Town in Central Italy [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 122: 131-141

[4] 杨颖，张伟，董昭，等. 冷藏车用新型复合相变蓄冷材料的制备及热性能研究 [J]. 化工新型材料，2013, 41(11): 41-43
YANG Ying, ZHANG Wei, DONG Zhao, et al. Preparation and Thermal Performance of New Composite Phase Change Storage Materials for Refrigerator Car [J]. New Chemical Materials, 2013, 41(11): 41-43

[5] Comodi G, Carducci F, Nagarajan B, et al. Application of Cold Thermal Energy Storage (CTES) for Building Demand Management in Hot Climates [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 103: 1186-1195

[6] Veerakumar C, Sreekumar A. Phase Change Material Based Cold Thermal Energy Storage: Materials, Techniques and Applications-A Review [J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 67: 271-289

[7] 王月祥，王执乾. 有机相变储能材料及其复合技术研究进展 [J]. 材料导报, 2014, 28(24): 213-215,228
WANG Yuexiang, WANG Zhiqian. Research Progress of Organic Phase Change Materials and Its Composite Technology [J]. Materials Review, 2014, 28(24): 213-215,228

[8] 徐阳，朱桂花，吕硕，等. 金属基复合高温相变储热材料制备与性能研究 [J]. 工程热物理学报，2016, 37(7): 1371-1376
XU Yang, ZHU Guihua, LV Shuo, et al. Preparation and Thermal Properties of Metal-Based Composite Phase Change Material for High Temperature Thermal Energy Storage [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016, 37(7): 1371-1376

[9] 左建国，李维仲，徐士鸣. 辛酸/月桂酸作为相变蓄冷材料的热性能研究 [J]. 太阳能学报，2012, 33(1): 131-134
ZUO Jianguo, LI Weizhong, XU Shiming. Thermal Properties of Caprylic Acid and Cauric Acid as Phase Change Cool Storage Material [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2012, 33(1): 131-134

[10] 陈嘉杰，徐涛，方晓明，等. 膨胀石墨基十二烷复合相变蓄冷材料的性能研究 [J]. 工程热物理学报，2015, 36(6): 1307-1310
CHEN Jiajie, XU Tao, FANG Xiaoming, et al. Performance Study on Expanded Graphite Based Dodecane Composite Phase Change Material for Cold Thermal Energy Storage [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(6): 1307-1310

[11] 肖鑫，张鹏. 泡沫石墨/石蜡复合相变材料热物性研究 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34(3): 530-533
XIAO Xin, ZHANG Peng. Thermal Characterization of Graphite Foam/Paraffin Composite Phase Change

Material [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(3): 530-533

[12] Li G, Hwang Y, Radermacher R, et al. Review of Cold Storage Materials for Subzero Applications [J]. Energy, 2013, 51: 1-17

[13] Pereira da Cunha J, Eames P. Thermal Energy Storage for Low and Medium Temperature Applications Using Phase Change Materials-A Review [J]. Applied Energy, 2016, 177: 227-238

[14] Kamali S. Review of Free Cooling System Using Phase Change Material for Building [J]. Energy and Buildings, 2014, 80: 131-136

[15] Cabeza L F, Castell A, Barreneche C, et al. Materials Used as PCM in Thermal Energy Storage in Buildings: A Review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(3): 1675-1695

[16] SU Weiguang, Darkwa J, Kokogiannakis G. Review of Solid-Liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 48: 373-391

[17] Joybari M M, Haghighat F, Moffat J, et al. Heat and Cold Storage Using Phase Change Materials in Domestic Refrigeration Systems: The State-of-the-Art Review [J]. Energy and Buildings, 2015, 106: 111-124

[18] Zalba B, Marín J M, Cabeza L F, et al. Review on Thermal Energy Storage With Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications [J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(3): 251-283

[19] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on Thermal Energy Storage With Phase Change Materials and Applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345

[20] Waqas A, Ud Din Z. Phase Change Material (PCM) Storage for Free Cooling of Buildings-A Review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18: 607-625

[21] Chandel S S, Agarwal T. Review of Current State of Research on Energy Storage, Toxicity, Health Hazards and Commercialization of Phase Changing Materials [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67: 581-596

[22] Raj V A A, Velraj R. Review on Free Cooling of Buildings Using Phase Change Materials [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(9): 2819-2829

[23] 孙甲朋，周孝清，吴会军．有机相变蓄冷材料中纳米石墨添加剂性能实验研究 [J]．科技情报开发与经济, 2012, 22(1): 119-122
SUN Jiapeng, ZHOU Xiaoqing, WU Huijun. Experimental Study on the Performance of Nano-Graphite Additives in Organic Phase-Change Cool-Storage Materials [J]. Science-Technology Information Development and Economy, 2012, 22(1): 119-122

[24] 陶文博，谢如鹤．有机相变蓄冷材料的研究进展 [J]．制冷学报, 2016, 37(1): 52-59
TAO Wenbo, XIE Ruhe. Research and Development of Organic Phase Change Materials for Cool Thermal Energy Storage [J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(1): 52-59

[25] Sharma S D, Kitano H, Sagara K. Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications [R]. Mie, Japan: Mie University, 2004: 31-64

[26] 徐云龙，刘栋．六水氯化钙相变材料过冷性质的研究 [J]．材料工程, 2006, (S1): 218-221
XU Yunlong, LIU Dong. Preliminary Supercooling Research on Calcium Chloride Hexahydrate as Phase Change Material [J]. Journal of Materials Engineering, 2006, (S1): 218-221

[27] 池伟，郭建增，周小红，等．致冷镜相变材料的实验研究及应用分析 [J]．强激光与粒子束，2009，21(8): 1170-1174
CHI Wei, GUO Jianzeng, ZHONG Xiaohong, et al. Experimental Research and Application Analysis of Solid-to-Liquid Phase-Change Material [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2009, 21(8): 1170-1174

[28] GE Haoshan, LIU Jing. Phase Change Effect of Low Melting Point Metal for an Automatic Cooling of USB Flash Memory [J]. Frontiers in Energy, 2012, 6(3): 207-209

[29] GE Haoshan, LIU Jing. Keeping Smartphones Cool With Gallium Phase Change Material [J]. Journal of Heat Transfer, 2013, 135(5): 979-985

[30] 李夔宁，郭宁宁，王贺．有机相变蓄冷复合材料的研究 [J]．化工新型材料, 2009, 37(4): 87-88
LI Kuining, GUO Ningning, WANG He. Research on

the Organic Phase Change Material for Energy Storage [J]. New Chemical Materials, 2009, 37(4): 87-88

[31] Paksoy H, Yilmaz S, Ozgul G, et al. Thermal Energy Storage for More Efficient Domestic Appliances [C]//Proc Effstock-The 11th International Conference on Thermal Energy Storage. Stockholm, Sweden: 2009: 429-434

[32] Alvarado J L, Marsh C, Sohn C, et al. Thermal Performance of Microencapsulated Phase Change Material Slurry in Turbulent Flow Under Constant Heat Flux [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50(9-10): 1938-1952

[33] Regin A F, Solanki S C, Saini J S. Heat Transfer Characteristics of Thermal Energy Storage System Using PCM Capsules: A Review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(9): 2438-2458

[34] 郑丹星，武向红．低温蓄冷用共晶盐的综合特性评价 [J]. 低温工程, 2002, (1): 37-45
ZHENG Danxing, WU Xianghong. Comprehensive Evaluation of Eutectic Character Used as Low Temperature Thermal Energy Storage [J]. Cryogenics, 2002, (1): 37-45

[35] Khan M I H, Afroz H M M. Diminution of Temperature Fluctuation Inside the Cabin of a Household Refrigerator Using Phase Change Material [J]. International Journal of Recent Advances in Mechanical Engineering, 2014, 3(1): 43-52

联系人：杨天润
通讯地址：（250061）山东省济南市历下区经十路17923号山东大学千佛山校区热科学与工程研究中心
手机号码：18253163175
电话：0531-88399000-2301
电子信箱：yangtianrun@qq.com